

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-309774

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

J1017 U.S. PTO
10/090636
03/06/02

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

(21)Application number : 09-252876

(71)Applicant : INOAC CORP

HAKUEISHIYA:KK

(22)Date of filing : 01.09.1997

(72)Inventor : HIRANO HARUMI

YAMAMOTO TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 09 76625

Priority date : 11.03.1997

Priority country : JP

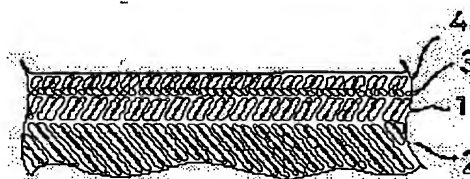
(54) LAMINATE WITH SILVER-PLATED LAYER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a laminate having a silver-plated layer having desired gloss with excellent adhesive properties with an undercoating layer and durability.

SOLUTION: A surface of an insulating or conductive base material 2 of plastic, ceramics or metal is coated with a silane coupling agent containing alkoxytitanium ester such as butyltitanate dimer of 10 to 25 pts.wt. to 100 pts.wt. of resin contained in a paint such as alkyd resin paint and an epoxy group of 0.5 to 5 pts.wt., and also an undercoating agent obtained by adding at least one of epoxy resins such as bisphenol A of 5 to 15 pts.wt., drying it to form an undercoating layer 1.

Thereafter, the surface of the layer 1 is coated with an aqueous solution containing silver by a spraying method, and drying it to form a silver plated layer 3. Then, a top coating layer 4 is formed on the surface of the layer 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-309774

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁶

B 3 2 B 15/08

識別記号

F I

B 3 2 B 15/08

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252876

(22) 出願日 平成9年(1997)9月1日

(31) 優先権主張番号 特願平9-76625

(32) 優先日 平9(1997)3月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション
愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(71) 出願人 597042641

株式会社箱栄社
名古屋市中川区東春田1丁目106番地

(72) 発明者 平野 治美

名古屋市中川区東春田1丁目106番地 株式会社箱栄社内

(72) 発明者 山本 敏博

神奈川県秦野市堀山下380番地5号 株式会社イノアック技術研究所内

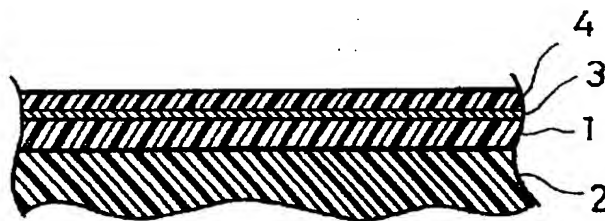
(74) 代理人 弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 銀メッキ層を備える積層品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アンダーコート層との密着性及び耐久性等に優れ、所望の光沢を有する銀メッキ層を備える積層品を得る。

【解決手段】 プラスチックス、セラミックス、金属等、絶縁性或いは導電性の基材の表面に、アルキッド樹脂塗料などの塗料に、この塗料に含まれる樹脂100重量部に対して、10~25重量部のブチルチタネートダイマー等のアルコキシチタニウムエステル並びに0.5~5重量部のエポキシ基を有するシランカップリング剤及び5~15重量部のビスフェノールA型等のエポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を添加してなるアンダーコート剤を塗布し、乾燥させ、アンダーコート層を形成する。その後、このアンダーコート層の表面に、銀を含む水溶液をスプレー法等によって塗布し、乾燥させて、銀メッキ層を形成する。次いで、銀メッキ層の表面にトップコート層を形成して銀メッキ層を備える積層品を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材層、アンダーコート層、銀メッキ層及びトップコート層を備える積層品において、上記アンダーコート層は、アルコキシチタニウムエステル並びにエポキシ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含有する塗料からなるアンダーコート剤を乾燥し、形成させたものであることを特徴とする銀メッキ層を備える積層品。

【請求項 2】 上記アルコキシチタニウムエステルは、ブチルチタネートダイマー又はテトラ-*n*-ブチルチタネートの重合体である請求項 1 記載の銀メッキ層を備える積層品。

【請求項 3】 上記塗料に含まれる樹脂 100 重量部に対して、上記アルコキシチタニウムエステルは 10～25 重量部である請求項 1 又は 2 記載の銀メッキ層を備える積層品。

【請求項 4】 上記塗料に含まれる樹脂 100 重量部に対して、上記エポキシ基を有するシランカップリング剤は 0.5～5 重量部であり、上記エポキシ樹脂は 5～15 重量部である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の銀メッキ層を備える積層品。

【請求項 5】 基材の表面に、アルコキシチタニウムエステル並びにエポキシ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含有する塗料からなるアンダーコート剤を塗布し、乾燥させて、アンダーコート層を形成し、その後、該アンダーコート層の表面に銀を含有する水溶液を塗布し、乾燥させて、銀メッキ層を形成し、次いで、該銀メッキ層の表面に、トップコート層を形成することを特徴とする銀メッキ層を備える積層品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銀メッキ層を備える積層品及びその製造方法に関する。本発明の製造方法では、プラスチック等の絶縁性の基材或いは金属等の導電性の基材の表面に、特定の組成のアンダーコート層を形成した後、その表面に銀を含む水溶液から銀を化学的に析出させる。それによって、密着性、耐久性等に優れ、所望の光沢を有する銀メッキ層を備える積層品を容易に得ることができる。また、トップコート層を設けることによって、より耐久性等に優れ、美しい外観を有する積層品とすることができる。本発明の銀メッキ層を備える積層品は、フィルム、シート等の板状体、或いは化粧品の容器等、特定の形状を有する成形品などである。更に、銀メッキ層は純粋な銀からなる皮膜により構成されているため、導電性が非常に高く、導電性材料及び電磁波シールド用材等として使用することもできる。

【0002】

【従来の技術】銀鏡反応を利用した化学メッキ法は、ガラスの表面にメッキ層を形成した製品である鏡の製造

等、従前よりよく知られた方法である。そして、使用する薬剤、操作手順、方法等、様々な改良が重ねられている。しかし、鏡の場合を除き、基材との密着性、メッキ層の光沢、耐久性等の他、生産性など、すべてを満足する方法は開発されておらず、特に基材との密着性に劣るとの問題がある。そのため、電気メッキ法、真空蒸着法、ホットスタンピング法などのように、JIS規格に定められるほどに手法が確立されていないのが現状である。

【0003】従来、銀の化学メッキ法としては、例えば、基材がプラスチックである場合、①基材表面の脱脂、②クロム酸水溶液への基材の浸漬、③水洗、④塩化第一錫溶液への基材の浸漬、⑤水洗、⑥メッキ、⑦水洗及び⑧トップコート剤の塗布と、非常に多くの工程を要する方法が知られている。また、有機チタネートを含む有機溶媒溶液に浸漬する方法もあるが、使用されている基材は紙のみであり、溶液は極く希薄なものであって、下記のように作業性に劣るものである。

【0004】有機チタネートの種類にもよるが、例えば、2重量%程度以上の濃度の溶液を使用した場合、乾燥工程などにおいて、銀メッキ層に無数の亀裂を生ずる。或いは基材の表面において粉末状となってしまう、所期の目的を達することができない。そこで、溶液を希薄なものとして、有機チタネートからなる触媒層、を極端に薄くすれば、このような亀裂、粉末化等はある程度は防ぐことができる。しかし、その結果として、基材表面に存在する僅かな汚れ、手垢、シミ、埃などの異物によって、銀の析出ムラ、変色、ピンホール、アンダーコート層との剥離等を生ずることがあるため、工程を高度に管理する必要がある。また、高度な管理を行ったとしても、密着性を十分に向上させることはできない。

【0005】いずれにしても、従来、化学メッキ法によって美しい銀メッキ層を得るためには、アンダーコート層の表面を高度に清浄に保つことが必須であった。そのため、多くの処理工程が必要となり、且つそれらの工程を高度に管理しなければならなかった。また、従来の技術ではアンダーコート層と銀メッキ層との密着性も十分とはいえず、一般的な評価方法である基盤目試験において所要性能を得ることができなかった。汎用の技術とするためには、簡易な操作、工程でもって、耐久性等に優れ、美しい外観を有する銀メッキ製品が得られる方法でなければならず、従来の複雑な方法はとても汎用技術といえるものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、密着性、耐久性等に優れ、美しい外観を有する銀メッキ層を備える積層品を提供することを目的とする。また、本発明は、工程が大幅に短縮され、スプレー法等の簡易な操作、方法によって、上記の銀メッキ層を備える積層品を容易に製造する

ことができる方法を提供することを課題とする。更に、本発明では、絶縁性及び導電性等、種々の基材に対応することができ、且つ銀メッキ層との接着性に優れた特定のアンダーコート層を用いることにより、作業性に優れ、簡易な方法によって、優れた性能の銀メッキ層を備える積層品を得ることができる。

【0007】

【課題を解決するための手段】第1発明の銀メッキ層を備える積層品は、基材層、アンダーコート層、銀メッキ層及びトップコート層を備える積層体において、上記アンダーコート層は、アルコキシチタニウムエステル並びにエポキシ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含有する塗料からなるアンダーコート剤を乾燥し、形成させたものであることを特徴とする。

【0008】また、第5発明の銀メッキ層を備える積層品の製造方法は、基材の表面に、アルコキシチタニウムエステル並びにエポキシ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ樹脂のうちの少なくとも一方を含有する塗料からなるアンダーコート剤を塗布し、乾燥させて、アンダーコート層を形成し、その後、該アンダーコート層の表面に銀を含有する水溶液を塗布し、乾燥させて銀メッキ層を形成し、次いで、該銀メッキ層の表面に、トップコート層を形成することを特徴とする。

【0009】上記「基材」は、絶縁性であってもよいし、導電性であってもよい。絶縁性の基材としては、プラスチック、ゴム、ガラス、陶磁器等を含む各種のセラミックス、木材、紙等からなる各種の形状の成形品が挙げられる。プラスチックとしては、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂（ABS樹脂）、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、及びフェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂など、いずれも同様に使用することができる。また、導電性の基材としては、ステンレス鋼、アルミニウム等、各種の金属からなる成形品が挙げられる。尚、この成形品は、フィルム、シート等の板状体などであってもよいし、プラスチック、ガラス等からなる化粧品の容器等、特定の形状を有する成形品であってもよい。

【0010】上記「アンダーコート層」は、上記「アンダーコート剤」を基材に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。このアンダーコート剤は上記「塗料」を主成分とする。この塗料としては、各種の合成樹脂塗料及びセルロース系塗料などを使用することができる。合成樹脂塗料としては、各種の合成樹脂を主成分として含む塗料を用いることができる。そのような塗料としては、アルキッド樹脂塗料、フェノール樹脂塗料、アミノアルキッド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料及びシリコーン

樹脂塗料などが挙げられる。

【0011】この塗料としては、アルキッド樹脂塗料、エポキシアルキッド樹脂塗料、エポキシエステル樹脂塗料、エポキシイソシアネート樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料及びアクリル樹脂塗料などの常温で乾燥することができる塗料が好ましい。これらの塗料は乾燥後の皮膜が強靱であり、銀メッキ層との接着性に優れ、且つ優れた外観を有する銀メッキ層を形成することができる。特にアルキッド樹脂塗料は、絶縁性又は導電性の基材、或いは有機又は無機の基材のいずれであっても、接着性に優れ、より好ましい。また、セルロース系塗料も優れた性能を有しており好ましいが、生成する銀メッキ層に干渉縞を生ずることがある。そのため、この干渉縞が、実用上、問題にならない程度であることを確認したうえで使用することが好ましい。

【0012】更に、基材がプラスチックである場合は、アルキッド樹脂塗料が特に好ましい。また、基材が金属である場合は、70～90重量%のアルキッド樹脂と、30～10重量%のシリコーン樹脂とを含有する樹脂塗料が特に好ましい。この塗料としては、アルキッド樹脂塗料とシリコーン樹脂塗料とを所定の量比で混合したものをを用いることができる。尚、これらの優れた性能の塗料を用いる場合も、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート及びフッ素樹脂等、接着性に劣る樹脂からなる基材を用いる場合は、その表面をコロナ放電、プラズマ放電、火炎照射などによって予め処理し、濡れ性を向上させておくことが好ましい。

【0013】また、塗料には上記「アルコキシチタニウムエステル」が添加される。このアルコキシチタニウムエステルとしては、ブチルチタネートダイマー（DBT）、テトラ-*n*-ブトキシチタン（TBT）及びその重合体、テトライソプロポキシチタン（TPPT）、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラステアリルオキシチタン等、各種のものを使用することができる。アルコキシチタニウムエステルとしては、第2発明のように、DBT、TBTの重合体が好ましく、これらの他、TPPTなども好適である。DBT及びTBTの重合体は、加水分解速度が遅く、安定であって、特に好ましい。更に、DBTは塗膜乾燥後、24時間を経過しても触媒機能が失われることがなく、作業上、非常に好都合である。このDBTはアンダーコート層と銀メッキ層との接着性を向上させる作用においても優れている。

【0014】アルコキシチタニウムエステルの配合量は、第3発明のように、塗料に含まれている樹脂100重量部に対して「10～25重量部」、特に15～20重量部とすることが好ましい。この添加量が10重量部未満では、銀の析出が不十分となる。また、添加量を多くすれば、その触媒活性によって銀は析出し易くなる。しかし、過剰であると未分解のエステルが多くなり、銀

メッキ層を透過して侵入する水分によってアルコキシチタニウムエステルが加水分解し、アルコールが生成する。このアルコールによってアンダーコート層が膨潤し、それによってアンダーコート層と銀メッキ層との密着性が妨げられることがある。

【0015】アルコキシチタニウムエステルは、アンダーコート層を構成する樹脂の種類によっては硬化剤として作用する場合がある。特に、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂では、そのような作用、効果が大きい。また、エポキシ基を有するシランカップリング剤若しくはエポキシ樹脂に対しても、エポキシ環を開環させ、反応を促進する硬化触媒として機能する。従って、アルコキシチタニウムエステルは、アンダーコート剤の乾燥を促進するとともに、銀メッキ層の密着性を向上させる。

【0016】塗料には、アルコキシチタニウムエステルの他、上記「エポキシ基を有するシランカップリング剤」（以下、「エポキシシラン」という。）及び上記「エポキシ樹脂」のうちの少なくとも一方が添加される。エポキシシランとしては、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメトキシシラン、 γ -グリシジロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、臭素化ビスフェノールA型、指環型等、各種のものをを用いることができる。これらのエポキシシラン及びエポキシ樹脂によって、銀メッキ層とアンダーコート層との密着性が大きく向上する。

【0017】エポキシシランの添加量は、第4発明のように、塗料に含まれている樹脂100重量部に対して「0.5～5重量部」、特に2～4重量部とすることが好ましい。この添加量が0.5重量部未満では、アンダーコート層と銀メッキ層との密着性が低下する傾向にある。一方、エポキシシランが過剰であると、アンダーコート層の硬さが低下したり、しわが発生したりするため好ましくない。

【0018】また、エポキシ樹脂の添加量は、第4発明のように、塗料に含まれている樹脂100重量部に対して「5～15重量部」、特に7～12重量部とすることが好ましい。この添加量が5重量部未満では、アンダーコート層と銀メッキ層との密着性が低下する。一方、エポキシ樹脂が過剰であると、アンダーコート層のレベリング性が低下する傾向にある。尚、これらエポキシシランとエポキシ樹脂とを併用してもよいが、併用による相乗効果はそれほど顕著ではない。

【0019】ぎ酸、酢酸等の有機酸を含む水溶液にアンダーコート材が塗布された基材を短時間、浸漬する。若しくは、上記水溶液を塗布されたアンダーコート剤の表

面に吹き付ける。このような水溶液による処理によってエポキシシラン或いはエポキシ樹脂のエポキシ基を開環させる。上記水溶液で処理したアンダーコート層を乾燥させ、塗料に含まれる溶媒を除去する。乾燥後のアンダーコート層の表面は、有機酸を含む水溶液による処理でエポキシ基が開環し、アルカリ性を帯びている。そのため、純水によって洗浄し、表面を中和したうえで銀メッキ層を形成することが好ましい。アルカリ性の表面に銀メッキ層を形成した場合、銀鏡反応と平行してエポキシ基が開環する反応が起こる可能性が高く、銀メッキ層の曇り、亀裂が生じ易い。

【0020】また、アンダーコート層を、銀を含む水溶液と接触させる前に、その表面をコロナ放電、プラズマ放電、火炎照射、紫外線照射などによって処理しておくことが好ましい。これらの処理によってアンダーコート層の表面が粗面化されるとともに濡れ性が著しく向上し、表面が活性化される。そのため、少量の銀を含む水溶液によって所要の厚さの銀メッキ層を形成することができる。更に、表面を濡れ易くするための界面活性剤も不要となり、美しく鮮明な銀メッキ層が形成される等、多くの利点がある。また、コロナ放電、プラズマ放電等によってアンダーコート層の表面が分解してガスが発生した場合は、純水によって洗浄することによって、さらに品質の高い銀メッキ層を形成することができる。

【0021】尚、基材を構成する成形品が大きな場合、或いは凹凸の多い場合など、このコロナ放電、プラズマ放電等によって、効率的に処理することが難しい。そのような場合は、銀を含む水溶液のアンダーコート層に対する濡れ性を向上させるため、通常、界面活性剤が使用される。界面活性剤は一般に銀を含む水溶液に添加して使用されるが、この水溶液はイオン性の溶液であるため、反応を生ずることのないノニオン系の界面活性剤の使用が好ましい。特に好ましい界面活性剤は親水基として酸化エチレン基及びヒドロキシル基を有するものである。また、アルカリ金属塩を含有するものは銀を含む水溶液中の硝酸イオンと反応し、爆発の恐れのある化合物を生成することがあるため好ましくない。

【0022】更に、形成される銀メッキ層に少量の不純物が含まれる場合、僅かに着色することがある。また、銀メッキ層の強度が必ずしも十分ではないこともある。そのため、銀メッキ層の表面には上記「トップコート層」が設けられる。このトップコート層は、通常、塗料を塗布し、乾燥させることによって形成されるが、乾燥時に塗膜が大きく収縮する塗料は好ましくない。塗膜の収縮が大きい場合は、必ずしも強固に接合されてはいないアンダーコート層と銀メッキ層とが剥離することがある。

【0023】トップコート層の形成に用いられる塗料としては、特にシリコン変性樹脂を含むものが好ましい。このシリコン変性樹脂としては、アルキッド変性

シリコーン樹脂、エポキシ変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン樹脂等が挙げられ、変性率が高く、柔軟なものが特に好ましい。尚、変性率が高く、柔らかいものは傷がつき易い。そのため、この柔軟な樹脂からなる第1層を設けた後、その表面に、変性率が低く、相対的に硬い樹脂からなる第2層を形成し、これをトップコート層とすることもできる。この場合、乾燥後の第1層の表面に硬い樹脂を含む塗料を塗布し、乾燥させることもできるが、柔軟な樹脂を含む塗料が乾燥する前に硬い樹脂を含む塗料を塗布し、これらの塗料を一体に乾燥させることもできる。また、シリコーン系の樹脂はキシレン等の汎用の溶媒に容易に溶解し、特殊な溶媒を必要としない点においても好都合である。

【0024】

【発明の実施の形態】先ず、アルキッド樹脂塗料等の合成樹脂塗料を選定し、銀メッキ層の光沢、つや消しなど、その外観に及ぼす影響などを考慮し、適宜の組成に調製して保管する。一方、DBT等のアルコキシチタニウムエステルに、上記の塗料との親和性が高いエポキシシランを、塗料に含まれるアルキッド樹脂等の合成樹脂100重量部に対して2~4重量部となるように添加する。また、エポキシ樹脂を、同様に合成樹脂100重量部に対して7~13重量部となるように添加する。

【0025】その後、保管しておいた塗料に、エポキシシラン又はエポキシ樹脂が添加されたアルコキシチタニウムエステルを、塗料に含まれている合成樹脂100重量部に対して15~20重量部となるように配合する。これをアンダーコート剤として基材に塗布する。尚、基材によってはアンダーコート剤が濡れ難く、基材とアンダーコート層とが剥離することもあるため、好適な組み合わせを予め検討しておく必要がある。また、基材へのアンダーコート剤の塗布は、刷毛塗り、吹き付け等、適宜の方法によって行うことができる。

【0026】また、アルコキシチタニウムエステルは、塗料に含まれる樹脂が有する水酸基、カルボキシル基等と反応し、ゲル化或いは固化することがある。そのため、そのような反応が生じないことを予め確認しておく必要がある。尚、エポキシシランの添加によってアンダーコート剤の粘度が低下し、ゲル化が抑制される。また、アルコキシチタニウムエステルにエポキシシラン又はエポキシ樹脂を添加したものは、通常、一ヶ月程度は保存することができるため使用直前に混合する必要はない。しかし、塗料に混合した後は、塗料の種類によってポットライフがまったく異なるため、所要量のみを混合することが好ましい。更に、アルコキシチタニウムエステルは湿分に敏感であり、相対湿度65%以下での使用が望ましい。湿度が高い場合は、かぶり現象、レベリング不足による凹凸の発生等によって、所要の銀メッキ層を形成することができないことがある。

【0027】アンダーコート剤の塗膜の厚さは2~15

ミクロン、特に3~8ミクロン程度が好ましく、これを乾燥させてアンダーコート層を形成する。このアンダーコート層は、清浄な表面を有し、銀を析出させるための高い触媒活性を備え、且つ銀メッキ層との接着性に優れる。また、アンダーコート層の組成等によって、得られる銀メッキ層の光沢を所望によって容易に変化させることもできる。アルコキシチタニウムエステルの触媒作用により析出する銀は、エステル残基とエポキシシラン或いはエポキシ樹脂によって、アンダーコート層の表面に固着され、容易に剥離することがない。

【0028】基材の表面に形成されたアンダーコート剤からなる塗膜は、熱風乾燥炉等によって60~70℃の温度で、15~30分乾燥させる。乾燥が不十分であると、残留する溶媒の影響によって銀メッキ層の曇り、亀裂などを生ずる。一方、乾燥が過度であると、アルコキシチタニウムエステルの加水分解が進み過ぎ、銀の析出不足及びアンダーコート層との接着不良の原因となる。この乾燥の温度は可能な限り低いほうが、乾燥時間の許容範囲が広がるため、操作上、好都合である。また、塗料の種類によっては、20~35℃程度の常温において2~4時間程度乾燥させてもよい。更に、乾燥工程において空気中の塵、埃等が付着しないよう注意する必要があるが、銀鏡反応の直前に、アンダーコート層の表面を純水或いはその他の薬品によって1~2秒洗浄することによって対処することができる。

【0029】次いで、アンダーコート層の表面に銀を含む水溶液を塗布する。この水溶液の塗布は作業性等に優れるスプレー法によって行うことが好ましい。2頭ガンを有するスプレー塗布機等、通常、用いられる装置によって、アンモニア性硝酸銀水溶液及び還元性水溶液を同時に吹き付け、数秒の短時間のうちに良好な外観等を有する銀メッキ層を形成することができる。上記両液の濃度が高いほど銀が速やかに析出し、濃度が薄ければ遅くなる。そのため、基材の大小、作業環境の温度の高低等により濃度を適宜調整する必要がある。

【0030】20~35℃程度の常温においては、アンモニア性硝酸銀水溶液には0.3~3重量%、特に0.6~2重量%程度の硝酸銀を含有させる。また、還元性水溶液としては、グリオキザール等の還元剤を2~10重量%、特に3~7重量%程度含有する水溶液を用いる。そして、これらの水溶液の等量をアンダーコート層の表面に同時に吹き付けることによって良好な銀メッキ層を形成することができる。

【0031】作業環境の温度の影響は非常に大きく、10℃前後の低温では、上記の通常の濃度の水溶液では銀の析出はまったくみられず、5~6倍の濃度の水溶液を必要とするため不経済である。このような場合は水溶液の温度を高くする等の処置が必要となる。一方、温度が必要以上に高く、銀の析出の速度が大きすぎる場合は、銀メッキ層の曇りなどを生ずる。そのため、銀メッキ層

形成の速度、作業性、コスト等を総合的に考慮すれば、作業環境の温度を20～35℃程度に設定することが好ましい。また、アンダーコート層に対して銀を含む水溶液が濡れ難い場合は、コロナ放電、プラズマ放電等の処理、或いは適量の界面活性剤の使用によって、濡れ性を向上させることが好ましい。

【0032】その後、銀メッキ層の表面にトップコート層を形成する。このトップコート層としては、通常の電解メッキ法によって形成されるメッキ層の表面に用いられる塗料を使用することができる。しかし、一般的なアルミニウム皮膜の表面などに比較して接着性がやや劣るため、シリコン変性樹脂塗料等の優れた接着性を有する塗料を用いることが好ましい。このトップコート層の厚さは特に限定はされず、目的、用途或いはトップコート層の隠蔽力等を考慮して適宜の厚さとすることができる。

【0033】

【実施例】

実施例1

溶剤としてトルエンを用い、この溶剤34mlにアルキッド樹脂を30g溶解させて塗料を調製した。一方、DBT（三菱ガス化学株式会社製）5gにエポキシシラン（信越シリコン株式会社製、商品名「KP-392」）1gを添加した。その後、このエポキシシランが添加されたDBTを塗料に配合し、攪拌、混合してアンダーコート剤を調製した。次いで、このアンダーコート剤を150×150×2mmのABS樹脂シートからなる基材の表面にスプレー法によって塗布し、厚さ5ミクロンの塗膜を形成した。その後、熱風乾燥炉によって、65℃の温度で20分乾燥し、厚さ5ミクロンのアンダーコート層を形成した。

【0034】次いで、このアンダーコート層の表面に銀を含む水溶液を2頭ガンを用いたスプレー塗布機によって吹き付け、塗布した。銀を含む水溶液としては、1.5重量%の硝酸銀を含有する水溶液を使用した。また、還元性水溶液としては、グリオキザールを5重量%含有する水溶液を用いた。これら水溶液の温度も含め、作業環境の温度を25℃とし、両水溶液の等量を吹き付けた。数秒後には、曇りのない、且つ光沢のある美しい外観を有する銀メッキ層が形成された。この銀メッキ層の付着性（接着性）をJIS K 5400の基盤目法によって評価したところ、剥がれはほとんどなく、非常に優れた密着性を有することが分かった。

【0035】その後、この銀メッキ層の表面にシリコン変性樹脂塗料（信越化学株式会社製、商品名「KR-5206」）を同様にスプレー法によって塗布し、厚さ5ミクロンの塗膜を形成した。次いで、これを熱風乾燥炉によって、75℃の温度で40分乾燥し、トップコート層を形成し、積層品を得た。この積層品においては、銀メッキ層の優れた外観がそのまま維持され、且つ銀メッキ層は十分に保護されており、高品質の積層品であった。

【0036】実施例2

ABS樹脂シートに代えてフェノール樹脂シートを用いた他は同様にして、アンダーコート層及び銀メッキ層を形成し、同様にしてトップコート層を形成した。得られた積層品は実施例1の場合と同様に高い品質のものであった。

【0037】実施例3

ABS樹脂シートに代えてステンレス鋼板を使用し、アルキッド樹脂30gをアルキッド樹脂25gとシリコン樹脂5gに代えた他は同様にして、アンダーコート層及び銀メッキ層を形成し、同様にしてトップコート層を形成した。得られた積層品は実施例1の場合と同様に高い品質のものであった。

【0038】

【発明の効果】第1発明によれば、有機チタネート及びエポキシ基を有する添加剤を含むアンダーコート層を用いることにより、銀メッキ層の光沢等を適宜調整することができる。また、有機チタネート及びエポキシ基を有する添加剤を併用したため、アンダーコート層と銀メッキ層との接着性にも優れ、化粧品用の容器等の他、銀メッキ層を有する種々の形状、用途の製品とすることができる。更に、メッキ層は純銀によって構成されているため、通電材料、電磁波シールド用材等として使用することもできる。

【0039】また、第5発明によれば、無電解メッキ法の場合に比べて大幅に工程を簡素化することができ、第1発明の優れた性能の銀メッキ層を有する積層品を、容易に、且つ安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】銀メッキ層を有する積層品の一部縦断面図である。

【符号の説明】

1；アンダーコート層、2；基材層、3；銀メッキ層、4；トップコート層。

【図1】

